

## XANES による底質の保存法と試料調製操作与える化学状態影響評価(2)

### Chemical state impact assessment of anaerobically-stored sediments by S k-edge XANES analysis (2)

竹本 邦子<sup>a</sup>, 馬場 大哉<sup>b</sup>, 小川 雅裕<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>

Kuniko Takemoto<sup>a</sup>, Daiya Bamba<sup>b</sup>, Masahiro Ogawa<sup>c</sup>, Chihiro Yogi<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>関西医科大学, <sup>b</sup>東レテクノ株式会社 環境科学技術部, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Kansai Medical University, <sup>b</sup>Toray Techno Co., Ltd., <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

琵琶湖の湖底環境の酸化還元状態を調べるため、S K 吸収端の XANES 測定を行った。2013 年 7 月に琵琶湖で採取し、嫌気保管した底質のスペクトルに大きな変化はなく、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、S、 $\text{S}^{1-}$ のピークが確認された。嫌気保管した底質中で環境と同じ S のサイクルが保たれていることが考えられる。

S K-XANES was applied to research the seasonal variation in redox status of muddy sediments of Lake Biwa. From anaerobically-stored sediments taken in July, XANES spectra with a characteristic appearance and positions of the pre-peak of  $\text{SO}_4^{2-}$ , S, and  $\text{S}^{1-}$  were clearly obtained. The results of the S K-XANES suggested the maintenance of the S-cycle in the anaerobically-stored sediments.

**Keywords:** Lake Biwa, anaerobically-stored sediments, S K-XANES

**背景と研究目的:** 琵琶湖の湖底環境の酸化還元状態と元素の存在状態との関係および季節変化を調べるため、沖帯および沿岸域の底質について、S K 吸収端の XANES 測定を行っている。

今年度は、現地での底質採取から測定までの底質試料の保存状態や試料調整操作が与える硫黄の化学状態の保存性について調べている。今回は 7 月に採取した底質について、1~2 ヶ月後と 4~6 カ月後の底質中の S K 吸収端の XANES 測定を行った。

**実験:** 2013年7月4日、琵琶湖長浜沖で底質を採取した。採取した底質は大気曝露を避けるため湖水で水封したビニール袋に保管したまま実験室まで輸送した。保管法与える影響を調べるため、以下の条件で底質を保管した。

保管条件: 好気-室温 嫌気-室温

好気-冷蔵 嫌気-冷蔵

保管した底質は、採取 1 週間 (7日) 後、2 ヶ月後、7ヶ月後に XANES 測定を行った。

測定は立命館大学 SR センター BL-10 軟 X 線 XAFS ビームラインで行った。各底質は、底質用 XANES セルにセットし、セルラックに取り付け、BL10 専用のトランスファーベッセル

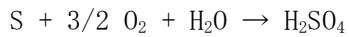
に挿入した。全ての操作は窒素を充填し内部の酸素濃度を 1% 以下にしたブース内で行った。測定は He ガス置換の大気圧条件下で行い、検出モードはシリコンドリフト検出器を用いた蛍光 X 線収量法にて行った。分光結晶には Si(111) を用い、S K 吸収端のエネルギーは  $\text{K}_2\text{SO}_4$  のホワイトラインを 2481.7 eV として校正した[1]。

**結果, および, 考察:** Fig. 1 に嫌気・常温条件で保管した XANES スペクトルを、Fig. 2 に好気・常温条件で保管した XANES スペクトルを示す。

嫌気・常温条件では、7ヶ月の間に大きなピーク構造の変化は見られない。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、S、 $\text{S}^{1-}$ の存在を示唆するプレピーク構造が確認できる。S より高エネルギー側にあるピークは  $\text{RSR}^{\prime}$  によるものであると考えられる。

嫌気的な環境で、硫酸還元菌が有機物を分解し、生じた電子を用い硫酸塩を硫化物イオンにまで還元し、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) を発生させる。発生した  $\text{H}_2\text{S}$  は、金属塩と接することで、金属硫化物の沈殿が生じる。底質の中には、鉄やマンガンなどの金属が多く含まれていることから、FeS や MnS などの金属硫化物が沈殿する。このサイクルが保管期間中保たれていたと考えられる。

一方 好気・常温条件では、採取時に確認できた  $S^{2-}$  のピークが1週間後にはほとんど消滅し、それに代わり  $SO_4^{2-}$  (約 2470 eV) によるピークが明確になり、7ヶ月後には  $SO_4^{2-}$  (約 2470 eV) と 2473 eV 付近のピークのみとなった。これは、好気的な環境により、硫酸還元菌によって生成された  $H_2S$  が、硫黄細菌により  $S$ 、 $H_2SO_4$  の順に酸化される。その結果、相対的に  $SO_4^{2-}$  が多くなり、 $SO_4^{2-}$  の鋭いピークの出現に繋がったと考えられる。



## 文献

[1] Pickering, I. J., George, G. N., Yu, E. Y., Brune, D. C., Tuschak, C., Overmann, J., Beatty, J. T. and Prince, R. C.: *Biochem.*, **40** (2001) 8138–8145.

[2] Nakanishi K., Ohta T., Verification of the FEFF simulations to K-edge XANES spectra of the third row elements, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 104214.

[3] Michael E. Fleet, XANES SPECTROSCOPY OF SULFUR IN EARTH MATERIALS: *Can Mineral*, **43** (2005) 1811-1838.

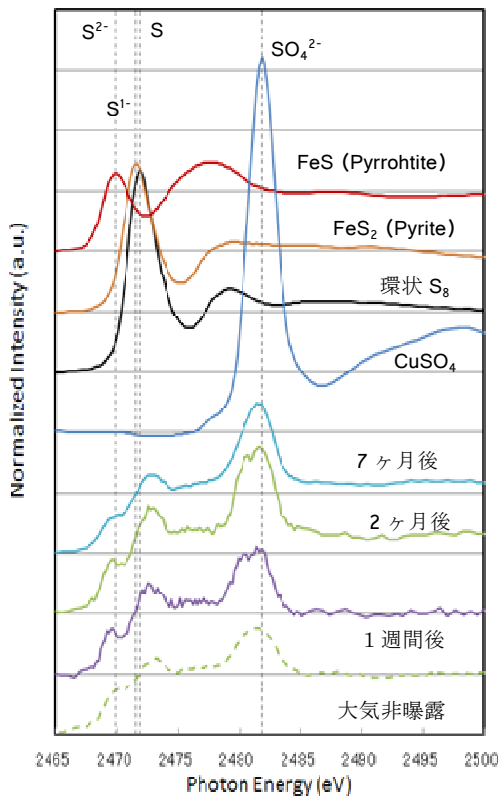


Fig. 1. 嫌気常温で保管した底質の経時変化

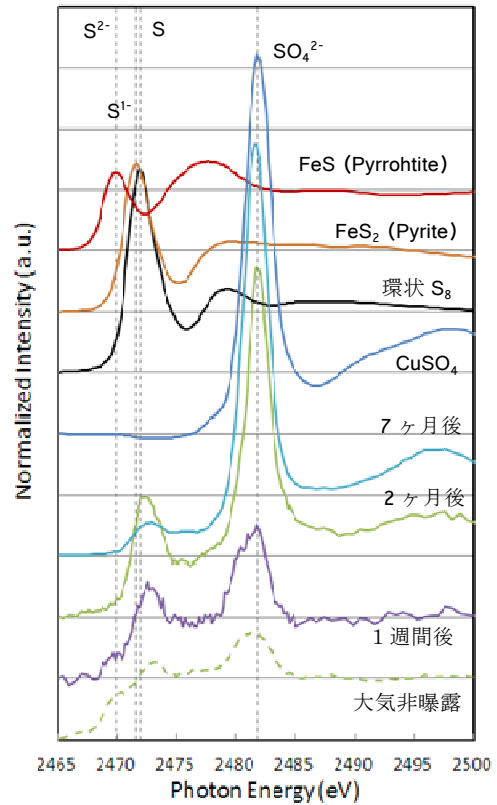


Fig. 2. 好気常温で保管した底質の経時変化